



INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification ⁵ : C07C 51/43	A1	(11) International Publication Number: WO 92/18454 (43) International Publication Date: 29 October 1992 (29.10.92)
(21) International Application Number: PCT/US92/02910 (22) International Filing Date: 9 April 1992 (09.04.92) (30) Priority data: 685,218 12 April 1991 (12.04.91) US (71) Applicant: AMOCO CORPORATION [US/US]; Mail Code 1907, Patents and Licensing Department, P.O. Box 87703, Chicago, IL 60680-0703 (US). (72) Inventors: STREICH, Debra, Jean ; 123 Encina Drive, Naperville, IL 60540 (US). GRAZIANO, Diane, Jean ; 120 Eastern Avenue, Claredon Hills, IL 60514 (US). SCHILLER, Sandra, K. ; 2716 Midland Drive, Naperville, IL 60594 (US). GRIMM, Roger, John ; 21 W 661 Dorchester Court, Glen Ellyn, IL 60187 (US).		(74) Agents: MICKELSON, Carole, A. et al.; Amoco Corporation, Patents and Licensing Department, Mail Code 1907, P.O. Box 87703, Chicago, IL 60680-0703 (US). (81) Designated States: AT (European patent), BE (European patent), BR, CA, CH (European patent), DE (European patent), DK (European patent), ES (European patent), FR (European patent), GB (European patent), GR (European patent), IT (European patent), JP, KR, LU (European patent), MC (European patent), NL (European patent), RU, SE (European patent). Published <i>With international search report.</i>
(54) Title: PROCESS FOR RECOVERY OF PURIFIED TEREPHTHALIC ACID (57) Abstract A process is disclosed for preparation of purified terephthalic acid containing 200 ppmw or less of p-toluic acid. A filter cake of purified terephthalic acid is prepared by filtering, under a differential pressure of about or greater than 0.5 psi over the system pressure and a temperature within the range of from about 100 °C to about 205 °C, an aqueous slurry of purified terephthalic acid containing a solution of p-toluic acid. The aqueous solution of p-toluic acid remaining in the filter cake of purified terephthalic acid is displaced from the filter cake by water under a pressure gradient over the system pressure at a temperature within the range of from about 100 °C to about 205 °C. Pressure flash evaporation of water remaining in the filter cake occurs upon release of the system pressure to lower pressure with consequent lower temperature. The crystalline terephthalic acid product containing 200 ppmw or less p-toluic acid can be dried under atmospheric pressure. Purified terephthalic acid is useful for the manufacture of polyesters from which clothing and related goods are made.		

FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

AT	Austria	ES	Spain	MG	Madagascar
AU	Australia	FI	Finland	ML	Mali
BB	Barbados	FR	France	MN	Mongolia
BE	Belgium	GA	Gabon	MR	Mauritania
BF	Burkina Faso	GB	United Kingdom	MW	Malawi
BG	Bulgaria	GN	Guinea	NL	Netherlands
BJ	Benin	GR	Greece	NO	Norway
BR	Brazil	HU	Hungary	PL	Poland
CA	Canada	IT	Italy	RO	Romania
CF	Central African Republic	JP	Japan	RU	Russian Federation
CG	Congo	KP	Democratic People's Republic of Korea	SD	Sudan
CH	Switzerland	KR	Republic of Korea	SE	Sweden
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Cameroon	LK	Sri Lanka	SU	Soviet Union
CS	Czechoslovakia	LU	Luxembourg	TD	Chad
DE	Germany	MC	Monaco	TC	Togo
DK	Denmark			US	United States of America

PROCESS FOR RECOVERY OF PURIFIED TEREPHTHALIC ACID

5

This is a continuation-in-part of application Serial No. 685,218 filed April 12, 1991.

Field Of The Invention

10 The field of the invention relates to an improved process for recovery of purified terephthalic acid (hereinafter PTA) from an aqueous slurry containing a solution of p-toluic acid. Purified terephthalic acid is prepared wherein the concentration of p-toluic acid is less than 200 parts per million by weight (ppmw). In the oxidation of paraxylene to terephthalic acid, 4-carboxybenzaldehyde is produced as an intermediate. In the purification of
15 the terephthalic acid in the presence of water, the 4-carboxybenzaldehyde is hydrogenated to a more water soluble derivative, p-toluic acid. The purified terephthalic acid containing residual p-toluic acid is washed with water to remove residual soluble p-toluic acid. The wash water containing the p-toluic acid is recycled or discarded to waste treatment facilities. A process of flooded
20 water washing under pressure of the purified terephthalic acid operates to reduce amount of wash water, to decrease content of residual impurities in purified terephthalic acid, and/or, to decrease the load on downstream waste treatment capacity. This invention substitutes the pressure centrifugation, reslurry, atmospheric pressure flashing and atmospheric pressure separation
25 steps utilized in prior art processes to recover purified terephthalic acid from an aqueous slurry by a single unit operation, i.e., pressure filtration, with consequent lower equipment costs.

Background Of The Invention

30 Usually, terephthalic acid is produced by a liquid phase oxidation of p-xylene and/or p-toluic acid. Terephthalic acid is of great commercial importance and is widely used for the production of various different polymers, such as fiber-forming polyesters. A process for preparing polyesters of terephthalic acid, particularly polyethylene terephthalate, comprises a direct
35 condensation of terephthalic acid with the respective polyalcohol. For example, terephthalic acid is reacted with ethylene glycol to form bis(β -hydroxyethyl) terephthalate which is then polymerized in a second stage. This direct condensation process is simpler than other known methods such as

transesterification of dimethyl terephthalate with the appropriate glycol. However, the direct esterification requires the use of medium or highly purified terephthalic acid. In order to be suitable for the production of polyester fibers, terephthalic acid must be substantially free of any contaminants which lower
5 the melting point of the polyester and/or cause coloration of the polyester. In fact, some impurities which are contained in crude terephthalic acid are color-forming precursors.

All these impurities have not yet been identified. However, 4-carboxybenzaldehyde which is an intermediate oxidation product and which in
10 the following is abbreviated as 4-CBA, generally is found in crude terephthalic acid. It is known that the degree to which coloration in the polyester is induced is less if the 4-CBA content of the terephthalic acid is low. While pure 4-CBA itself does not necessarily promote coloring during polymerization, this impurity is a convenient tracer for evaluating the degree to which terephthalic
15 acid has been refined. A process which can reduce the 4-CBA content of terephthalic acid reduces also the content of color-forming precursors.

Commercial crude terephthalic acid contains on a weight basis from 800 to 7,000 parts per million (ppm) 4-carboxybenzaldehyde and 200 to 1,500 ppm p-toluic acid as the main impurities. Crude terephthalic acid also
20 contains lesser amounts, 20-200 ppm range, of yellow color aromatic compounds having the structures of benzil, fluorenone or anthraquinone which are characteristically yellow compounds as impurities resulting from coupling side reactions occurring during the oxidation of p-xylene.

U.S. Pat. No. 3,584,039 issued to Delbert H. Meyer teaches a feasible,
25 commercially useful method for purification of such commercially available crude terephthalic acid products by treating liquid phase solutions thereof in water at temperatures of 200°-374°C with hydrogen in the presence of a solid hydrogenation catalyst (e.g. metallic palladium on carbon support) and crystallizing terephthalic acid from catalyst-free liquid phase solutions at
30 temperatures in the range of 50°C to 150°C. The catalytic hydrogen treatment converts 4-carboxybenzaldehyde to p-toluic acid and decolorizes the terephthalic acid.

British Pat. No. 1,152,575 is directed to the development of the Meyer Patent method for its commercial application providing improved modes of
35 conduct for the entire process from the step of dissolving crude terephthalic acid through the step of crystallizing terephthalic acid from the hydrogen treated aqueous solution. With respect to said crystallization, said British patent teaches the use of solvent evaporation to effect the cooling necessary

to precipitate crystalline terephthalic acid but cautions that conduct of such evaporative cooling should avoid shock cooling of the solution as would occur by instantaneous flash evaporation of solvent because such shock cooling coprecipitates dissolved impurities which contaminate terephthalic acid product. To prevent the contaminating effect of such shock cooling, the British patent teaches that the evaporative cooling should be controlled by evaporation against equilibrium back pressure, for example, by throttling of steam vapor exhaust at the equilibrium pressure. This is in effect a controlled rate evaporative cooling.

Crystallization by controlled rate evaporative cooling is, according to the above British patent, applied to continuous crystallization conducted in three series connected stages under the conditions described to effect in 3.4 hours a 150°C temperature drop from 277°C initial solution temperature to the third stage temperature of 109°C. This mode of conducting said crystallization provided an average cooling rate of 1.48°F per minute that was not only inordinately slow but, when applied to aqueous solutions of terephthalic acid of 2,400 ppm p-toluic acid content, also provided a terephthalic acid product containing 1,200 ppm p-toluic acid. Such product would not be acceptable for direct reaction with ethylene glycol for polyester fiber manufacture.

U.S. Pat. No. 3,452,088 repeats the caution against shock cooling and teaches a further improvement for the continuous controlled rate evaporative cooling technique as applied to crystallizing terephthalic acid from aqueous solutions also containing dissolved p-toluic acid. The improvement consists of limiting the final crystallization temperature and/or crystalline product separation temperature to the temperature range of 121° to 149°C to prevent p-toluic acid contamination of crystallizing terephthalic acid. By using such final crystallization and/or product separation temperatures of 121° to 149°C terephthalic acid could be and was commercially obtained with 150 ppm and less p-toluic acid from feed solutions containing 500 to 6,000 ppm p-toluic acid at a somewhat faster cooling rate of 3°-4°F per minute. But such faster controlled rate evaporation process does not provide a useful basis for devising still faster continuous flash evaporative crystallization to overcome the p-toluic acid contamination problem mentioned in both the British and U.S. patents.

Crystallization by flash evaporation of solvent has, in general, been long known and used to take advantage of the substantially instantaneous decrease in both temperature and pressure and attendant substantially instantaneous evaporation of solvent as the hot solution of solute is introduced

into the crystallization vessel operated at a lower temperature and pressure. Advantageously, the rapidly vaporized portion of the liquid solvent flashed to the vapor phase permits rapid removal of solvent vapor. Both crystallization and crystal growth occur rapidly with the cooling and concentrating caused by
5 flashing the solution to the lower temperature. Growth of crystals is substantially entirely the result of the lower temperature and is independent of residence time. Crystal size in a crystallization vessel where solvent is flash evaporated can, as is well known, be enhanced by circulation of slurry of crystals throughout the lower portion of the crystallization vessel. For example,
10 one means for accomplishing such circulation in a stirred crystallization zone is to withdraw a portion of the slurry from near its upper level and introduce, e.g., by pumping, the withdrawn slurry up through the bottom of the stirred slurry.

However, use of flash solvent evaporation induced crystallization of
15 terephthalic acid (TA) from aqueous solution also containing dissolved p-toluic acid in amounts of 500 to 6,000 ppm based on TA can, without proper conduct thereof, bring into play the p-toluic acid contamination phenomenon alluded to in the British patent and more generally described in the later U.S. patent. Such contamination phenomenon is somewhat anomalous because, in spite
20 of the fact that there is retained more than enough solvent water to prevent saturation or supersaturation with respect to p-toluic acid, p-toluic acid nevertheless comes out of solution. Said later U.S. patent suggests that the contamination phenomenon is in some way dependent on the rate of crystallization and the final temperature of crystallization and product
25 separation and not solely on p-toluic acid concentration in the solution.

From plots of TA saturation and supersaturation (TA concentrations vs. temperature) and the guidance provided by teachings in the aforementioned related British and United States patents, one might devise a continuous TA crystallization process having a number of crystallization stages in series with
30 each stage operated at a temperature lower than the preceding stage and, for smooth operation approximating batchwise crystallization, having a temperature profile substantially following the TA saturation plot. Such a devised continuous crystallization process would have at least about 40 rate-dependent crystallization stages. However, because of the number of stages
35 and their time consuming operation, such a continuous crystallization would not be economically attractive or feasible for commercial application.

It is therefore an object of this invention to provide a method for displacing p-toluic acid from a slurry of purified terephthalic acid in an

SUBSTITUTE SHEET

aqueous medium wherein the aqueous medium containing the p-toluic acid is displaced from the slurry of purified terephthalic acid by a positive displacement method using pressure filtration of the purified terephthalic acid in a method of flooded water washing, also termed plug flow washing, of the filter cake, at high temperature and pressure, followed by release of the pressure with consequent lower temperature and, ultimately, to a condition of atmospheric pressure. The concentration of p-toluic acid retained in the purified terephthalic acid is equal to or less than 200 ppmw.

It is an object of this invention to provide a method for displacing p-toluic acid from a slurry of purified terephthalic acid in an aqueous medium wherein the p-toluic acid is displaced from the slurry of purified terephthalic acid by a positive displacement method using filtration of the purified terephthalic acid slurry under high temperature and pressure wherein the concentration of p-toluic acid retained in the filter cake is equal to or less than 200 ppmw and pressure is reduced to atmospheric pressure.

It is further an object of this invention to provide an improved process for preparation of purified terephthalic acid containing 200 ppmw, or less, of p-toluic acid and the purified terephthalic acid is at atmospheric pressure, and is thereby in a state to be processed by a dryer at atmospheric pressure.

20

Summary of the Invention

A process of producing purified terephthalic acid (TA) having 200 ppm or less p-toluic acid content by weight (i.e., fiber-grade quality TA) has been discovered which is applicable to aqueous slurries of TA having 500-6,000 ppm by weight of p-toluic acid in solution. The aqueous slurry containing the crystallized TA and an aqueous solution of dissolved p-toluic acid is filtered. The filter cake is subject to a process for positive displacement of the aqueous solution of the p-toluic acid at a temperature of at from about 38°C to about 205°C and at a pressure differential of from about 0.5 psi to about 65 psi over the system pressure. The aqueous solution containing the soluble p-toluic acid is displaced by water under pressure from the filter cake of crystalline TA by pressure filtration at high temperature. The solution of p-toluic acid remaining in the filter cake is displaced by water under pressure. Pressure flash evaporation of water remaining in the filter cake occurs upon release of the system pressure and a consequent lower temperature to atmospheric pressure. The crystalline product of terephthalic acid containing 200 ppm or less p-toluic acid is thereupon subjected to drying equipment under atmospheric pressure to obtain desired product.

Details of the Invention

In an embodiment of this invention, an alkyl aromatic, such as paraxylene and/or p-toluic acid, is oxidized in an acetic acid medium with molecular oxygen in the presence of a catalyst system containing bromine and one or more heavy metals such as cobalt, manganese and the like. Although this method is well-known in the art and is commercially used, the oxidation reaction results in impurities which can be removed or rendered colorless to obtain a fiber-grade terephthalic acid. The principal use of captive and non-captive terephthalic acid is and has been for the manufacture of high molecular weight polyesters for fiber and film manufacture.

From U.S. Patent 3,584,039, it is known that fiber grade terephthalic acid can be prepared by purifying crude terephthalic acid by means of a reduction procedure. The process is essentially comprised of treating an aqueous solution of crude terephthalic acid with hydrogen in the presence of a supported or unsupported Group VIII metal catalyst wherein the metal and the support are insoluble in the solution under the working conditions. By this process, intermediate oxidation products, such as 4-carboxybenzaldehyde (4-CBA) and other coloring impurities in terephthalic acid are reduced and form removable products. Purified terephthalic acid is then recovered by crystallization and dried.

Although the above procedure has various advantages, problems remain in that the contamination of purified terephthalic acid with p-toluic acid is a cooling rate dependent phenomenon rather than a temperature dependent phenomenon. Flash temperature reduction occasioned by release of pressure operates to precipitate p-toluic acid from the solution of purified terephthalic acid upon crystalline purified terephthalic acid. However, solubility of p-toluic acid remains high in the aqueous medium at a temperature of from about 38°C to about 205°C.

Surprisingly, it has been found that positive displacement of the aqueous solution of p-toluic acid from a filter cake of crystalline purified terephthalic acid effectively displaces the p-toluic acid from contact with the purified terephthalic acid by displacing the aqueous solution of p-toluic acid with water at high temperature and pressure. The pressure is then released to an ambient atmospheric condition. The concentration of p-toluic acid retained in the crystalline purified terephthalic acid thereupon has been found to be equal to or less than 200 ppmw.

In the process of the instant invention, the purified terephthalic acid crystals from a crystallizer in the aqueous medium are filtered at a temperature of at least about 38°C, preferably from about 100°C to about 205°C at a pressure of at least about 0.5 psig, preferably within the range of from about 40
5 psig to about 110 psig, to develop a filter cake.

The aqueous slurry containing crystals of purified terephthalic acid is introduced into a filter cell, or a series of filter cells, physically situated to permit a filter cake to develop of a sufficiency and distribution to cover the area of the filter cell to hinder or prevent the development of channeling of wash water.
10 Suitably, a filter cake of at least about 0.5 inch in depth to about 8 inches, preferably at least about 1 inch in depth, more preferably about 2 to about 4 inches in depth is developed over the area of the filter cell. The aqueous mother liquor can be recovered and treated to recover p-toluic acid and/or sent to waste treatment facilities.

15 Upon obtaining a suitable or preferred height of filter cake, about 0.5 inch to 8 inches, the cake leaves the filtration zone and enters a washing zone where the cake is washed with a water stream at a pressure gradient to allow a reservoir buildup of water over the filter cake to a suitable depth, preferably to a minimum depth of about 0.25 inch. A pressure gradient of at least 0.5 psi
20 over the system pressure, preferably from 5 psi to about 65 psi over the system pressure, is thereupon applied to the water stream to displace the aqueous solution of p-toluic acid from the filter cake in a positive displacement method. The water-washed cake of purified terephthalic acid is thereupon subject to release of system pressure to a pressure within the range of from atmospheric
25 pressure to about 90 psig with attendant reduction of system temperature to a temperature equal to or less than about 166°C. The water-washed purified terephthalic acid is thereupon dried under atmospheric pressure.

A minimum cake depth of purified terephthalic acid of at least 0.5 inch is suitable to obtain a filter cake of sufficient compactness to furnish a wash
30 vehicle, i.e. the filter cake, from which a solution containing a solute can be removed efficiently by displacement washing. If cake depth is less than about 0.5 inch, retention of solution containing a solute by the filter cake is increased significantly despite application of wash water at increased pressure. Because of the loss of efficiency in displacement washing of the filter cake by
35 water to remove a solution containing a dissolved solute, a minimum filter cake depth of at least 0.5 inch, of purified terephthalic acid is preferred.

A minimum liquid height above the cake surface is required to ensure that displacement washing occurs. This height must be sufficient to ensure

that the cake surface is completely covered with liquid. If the cake surface is not covered with water, bypassing of the wash liquor can occur without complete displacement of mother liquor from the interior of the cake. Because of irregularities in the cake surface, a minimum liquid height of about 0.25 inch
5 is preferred over the cake surface.

It has been found that positive displacement of an aqueous solution of p-toluic acid using water as the displacing medium in a filtration cycle at high temperature and pressure permits an efficient exchange of the p-toluic acid solution for a medium comprising water and recovery of the purified
10 terephthalic acid from the aqueous component of the slurry which contains soluble p-toluic acid. The positive displacement of the solution of p-toluic acid from the filter cake of purified terephthalic acid at elevated temperature and pressure diminishes the co-crystallization of p-toluic acid with the crystallization of purified terephthalic acid at a pressure equal to or less than
15 235 psig and a temperature equal to or less than about 205°C upon release of the system pressure and decrease of system temperature.

Because of the insolubility of p-toluic acid in water at temperatures below 38°C and pressures below 10 psig, typical filtration techniques are unsuitable to remove p-toluic acid from the filter cake. Although the solubility
20 problem can be partially overcome by filtration at elevated temperature and pressure, filtration and water washing are typically less successful in removing p-toluic acid from crystalline purified terephthalic acid wherein a vacuum is used or wherein pressure filtration is used without use of a method of plug flow washing or flooded water washing. Such vacuum or pressure filtration
25 procedures can result in the channeling of the cake and the water wash does not penetrate the cake.

In the process of the instant invention it has been found that unexpected efficiencies of removal of p-toluic acid can be obtained by pressure displacement washing of the filter cake comprising purified terephthalic acid.
30 P-Toluic acid in purified terephthalic acid can be reduced to 200 ppmw, or less.

From an engineering standpoint, the added stages of the pressure filter allow the pressure to be decreased to atmospheric pressure, thus alleviating problems caused by solids discharge to a dryer operating at atmospheric
35 pressure. In an embodiment of the process of the instant invention, a rotary valve can be used to decrease system pressure to atmospheric pressure.

Utilization of added stages of pressure displacement washing can decrease the amount of water required to reduce the level of p-toluic acid

retained in the cake of purified terephthalic, as has been demonstrated by the reduction of water required by utilization of added stages of positive displacement washing to reduce the amount of water required to reduce the level of acetic acid retained from an aqueous solution of acetic acid.

5 It is convenient therefore that a suitable number of stages of positive displacement washing be used to minimize total water used in displacement washing to reduce need for downstream waste treatment facilities. Accordingly, for the process of the instant invention for positive displacement of p-toluic acid from mother liquor retained in filter cake of purified terephthalic acid to obtain a level equal to or less than about 200 ppm in the cake by
10 filtration, a multi-stage displacement washing of the purified terephthalic acid can be used.

15 It is of course understood that a multi-stage displacement washing procedure can be replaced by a single stage displacement washing procedure wherein the quantity of wash water is sufficient to obtain a level equal to or less than about 200 ppm of p-toluic acid retained in the purified terephthalic acid. Additionally, a procedure of counter-current washing can be useful if reduction of the amount of wash water is determined to be advantageous.

20 In the process of the instant invention, a p-toluic acid slurry containing crystals of purified terephthalic acid is introduced into one or more of a series of filter cells physically situated to permit a filter cake of requisite thickness to develop by passage of a stream of the slurry of purified terephthalic acid. Upon obtaining a minimum height of filter cake, about 0.5 to about 8 inches,
25 the cake leaves the filtration zone and enters a washing zone where the cake is washed with a water stream. Pressure is applied thereupon to the water stream to displace the p-toluic acid in the mother liquor retained in the filter cake by positive pressure. Upon displacement of the water reservoir through the filter cake, the filter cake is discharged from the filter by suitable means and
30 the cycle is repeated. The ratio of wash area to cake formation area is within the range of from about 1:20 to about 20:1 to reduce the level of p-toluic acid in the filter cake. The system pressure is thereupon released and the washed filter cake is discharged from the filter.

35 Equipment for performing the requisite cycle can comprise a series of filter cells maintained in a suitable position to permit a water flood to develop over the filter cells. Suitable equipment can comprise a rotary drum filter with multiple filter cells, and fitted with means for discharging washed filter cake from the filter cells. Control means are required for introducing a stream

comprising purified terephthalic acid in a p-toluic acid solution to develop a filter cake to transport the filter cake from the filtration zone to a washing zone where the filter cake is washed by a stream of water, wherein the water is under pressure to cause positive displacement of the p-toluic acid in the mother liquor retained in the purified terephthalic acid. The filter cake can be washed for as many times as required to develop a minimum concentration of p-toluic acid in the filter cake before discharging the washed filter cake from the rotary drum filter.

A suitable rotary drum filter which can be adapted to the requirements of the instant invented process is a BHS-FEST (™) pressure filter, BHS-WERK, Sonthofen, D-8972, Sonthofen, West Germany, although other filters which can accomplish the required cycle of operation can be used, such as a belt filter from Pannevis, b.v., Utrecht, Holland, or other suppliers.

In the operation of the BHS-FEST™ filter, a rotary drum contains a series of filter cells located on the periphery of the rotating drum. As the drum rotates, the filter cells receive an aqueous slurry of purified terephthalic acid and soluble p-toluic acid and a filter cake builds to a requisite depth. Upon rotation of the drum, the filter cake leaves the filtration zone and enters the washing zone to build a reservoir of water over the filter cake to a required depth. The applied pressure to the water reservoir forces the water through the filter cake to displace the p-toluic acid retained in the water upon the crystals of purified terephthalic acid. Upon further rotation of the drum, the wash cycle can be repeated at least one more time if necessary, after which the system pressure is released with attendant temperature decrease to an ambient condition. The filter cake is thereupon charged from the drum by application of an inert gas under pressure.

A similar sequence of operations occurs with use of a belt filter.

Example I

The following example illustrates the process of the instant invention using a BHS-FEST (™) filter.

Slurry, containing 45% crystallized PTA solids and mother liquor, is fed to a BHS-FEST (™) rotary pressure filter at 60 psig pressure, and 149°C temperature. A BHS-FEST (™) filter is employed to separate the solids from the mother liquor, wash the solids, remove excess cake moisture, and discharge the solids at atmospheric pressure. The filter housing is divided into five chambers to perform five different operations - filtration/cake formation,

displacement wash, cake drying, cake discharge, and filter cloth rinse. The filter drum, operating at speeds ranging from 0.5 to 2.0 rpm, is divided into twenty filter cells. The total filter cloth area available on the drum is about 1.3 ft². Slurry capacity is about 360, 720 and 1440 lbs/hr flow rate when the filter operator is at 0.5, 1.0 and 2.0 rpm, respectively.

As the filter operates continuously, all of the operations - filtration/cake formation, displacement wash, cake drying/discharge, and filter cloth rinse - occur simultaneously. The operation is described by illustrating the history of one filter cell.

The filter cell rotates into the filtration/cake formation chamber. The feed slurry, containing about 45% PTA solids and about 1,000 ppmw p-toluic acid, is pumped continuously into the chamber at about 60 psig pressure. As the filter cell rotates through the chamber, the solids build up on the filter cloth to a 1 inch cake thickness. The mother liquor passes through the filter cloth into an internal pipe in the filter. The pressure of the mother liquor in this internal pipe ranges from about 30 to about 50 psig. The mother liquor is sent to p-toluic acid recovery facilities and/or waste treatment.

The filter cell, now containing a formed cake, leaves the filtration/cake formation chamber and rotates into the displacement chamber. Clean water is pumped continuously into the chamber at a pressure of about 60 psig and about 149°C. This useful temperature range for the clean water is about 82°C to about 149°C. This water, via the effectiveness of displacement washing, effectively removes p-toluic acid from the filter cake. Wash water which has passed through the cake is now at a pressure of about 30 to about 50 psig. This water is collected separately from the mother liquor and used elsewhere in the PTA process.

The washed cake in the filter cell leaves the displacement wash chamber and enters the cake drying chamber. Compressed inert gas, at a pressure of about 60 psig, is introduced continuously into the drying chamber to remove excess water from the filter cake.

The filter cell then rotates from the drying chamber into the cake discharge chamber. In contrast to the other described chambers, this chamber operates at ambient pressure. Because of the pressure drop from the cake drying chamber to the cake discharge chamber, some additional moisture is flashed from the cake. The cake is then discharged from the filter at a flow rate of about 190, 380, or 760 lb/hr for a filter speed of about 0.5, 1.0 or 2.0 rpm, respectively. The final cake has a p-toluic acid concentration of 200 ppmw or less on a dry-cake basis.

After discharging the cake, the filter cell is rinsed with water in the filter cloth rinse chamber to remove any traces of undischarged cake. The filter cell then enters the filtration/cake formation chamber and repeats the process.

Data for relevant experiments are indicated in Table I. The wash ratio indicates the amount of clean water used to displacement wash the cake from p-toluic acid, measured as a ratio of cake flow rate. The blow ratio indicates the amount of compressed inert gas used to dry the cake prior to discharge, measured as a ratio of cake flow rate.

10

Table I

	Example Number	Filter Speed rpm	Wash Ratio lb water/ lb PTA	Wash Temp deg C	Blow Ratio SCFH/ lb PTA	Delta Form Pressure psi	Cake Wetness wt%	P-Toluic Acid on Cake, ppm
15	2	0.531	0.773	88	0.855	19	14.7	112
	3	0.531	2.783	127	0.855	18	12.4	106
20	4	1.03	1.241	126	0.441	9	12.2	103
	5	1.03	0.381	88	0.441	17	14.5	113
25	6	1.97	1.151	90	0.231	11	17.5	111
	7	1.97	0.436	133	0.231	14	11.7	113

Example 8

The following example illustrates the process of the instant invention using a beltfilter.

Slurry, containing 48% crystallized PTA solids and mother liquor, is fed to a pressurized beltfilter at a 780 lbs/hr flow rate, 90 psig pressure, and 166°C temperature. The beltfilter performs operations in three zones - separation of solids from the mother liquor, displacement washing, and drying.

The slurry is fed to the first section of the belt, where the solids and mother liquor are separated. The solids form a continuous 3 inch thick cake on the belt. The mother liquor filtrate passes through the filter cloth and is pumped either to p-toluic acid recovery facilities and/or waste treatment.

The continuous cake is then conveyed into the displacement washing zone. This zone also operates at 90 psig and 166°C. In this zone, clean water is fed above the cake at a flow rate which maintains a liquid level above the cake.

After the displacement washing zone, the continuous cake enters the cake drying zone. The excess water is allowed to drain from the cake and inert gas is introduced to further remove the moisture. This zone also operates at 90 psig and 166 °C.

- 5 The dried cake, now containing only 200 ppmw or less p-toluic acid on a dry basis, is discharged from the belt into a pressure reducing device(s), such as a sealed screw conveyor or a series of rotary valves. The PTA cake, now at atmospheric pressure, is then transferred to an atmospheric dryer.

We claim:

1. A process for the preparation of purified terephthalic acid containing p-toluic acid present in a concentration equal to or less than 200 parts per million by weight (ppmw) which process comprises:
 - (a) introducing into a filter cell or a series of filter cells in a filtration zone at a temperature within the range of from about 38°C to about 205°C at a system pressure of from atmospheric to 235 psig an aqueous slurry comprising purified terephthalic acid present as crystals and p-toluic acid present as an aqueous solution and as a co-crystallized form with crystals of said purified terephthalic acid, said filter cell or series of filter cells maintained in suitable position whereby each filter cell develops a filter cake or filter cakes upon introduction of said slurry into each said cell;
 - (b) transporting each said filter cell containing said filter cake from said filter zone to a wash zone;
 - (c) introducing a water stream into each said filter cell to form a reservoir of water in each filter cell over said filter cake or filter cakes, wherein said water stream is at a pressure gradient of at least 0.5 psi over said system pressure and a temperature in the range of from about 38°C to about 205°C;
 - (d) washing said filter cake with water for a period sufficient to reduce concentration of p-toluic acid to equal to or less than 200 ppmw;
 - (e) transporting each said filter cell containing washed filter cake to a pressure release zone wherein said system pressure is released to a range from atmospheric to about 90 psig to reduce temperature of said filter cake to a temperature equal to or less than 166°C; and
 - (f) discharging said washed filter cake comprising purified terephthalic acid from each said filter cell wherein concentration of p-toluic acid in said purified terephthalic acid is equal to or less than 200 ppmw.
2. The process of Claim 1 wherein said filter cake is at least 0.5 inches in depth.
3. The process of Claim 1 wherein said reservoir of water over said filter cake is at least 0.25 inches in depth.
4. The process of Claim 1 wherein said water from washing said filter cake is recovered as wash water and is recycled upstream to slurry crude terephthalic acid or discarded to waste treatment facilities.

5. The process of Claim 1 wherein said water stream is at a pressure within the range of from about 0.5 psi to about 65 psi over said system pressure.

5 6. The process of Claim 1 wherein said water stream is at a pressure within the range of from about 5 psi to about 65 psi over said system pressure.

7. The pressure of Claim 1 wherein depth of said filter cake is in the range of from about 0.5 inches to about 8 inches.

10 8. The process of Claim 1 wherein depth of said filter cake is in the range of from about 1 inch to about 4 inches.

9. The process of Claim 1 wherein depth of said filter cake is in the range of from about 2 inches to 4 inches.

10. The process of Claim 1 wherein said system pressure is in the range of from about 0.5 psig to about 110 psig.

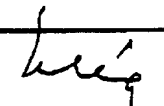
15 11. The process of Claim 1 wherein said system pressure is in the range of from about 40 psig to about 65 psig.

12. The process of Claim 1 wherein said temperature of said water stream is in the range of from about 100°C to about 205°C.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/US 92/02910

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int.Cl. 5 C07C51/43		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl. 5	C07C ; C07B	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT⁹		
Category ¹⁰	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claims No. ¹³
Y	EP,A,0 073 076 (DRM,DR.MULLER AG) 2 March 1983 see page 2, line 27 - page 3, line 18 see page 4, line 15 - page 5, line 26 see page 6, line 6 - line 14; claims 1,6,8,11,13-16; figures 1-3 ---	1
Y	US,A,3 497 552 (G.P.OLSEN) 24 February 1970 see claim 1 ---	1
A	EP,A,0 305 898 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT) 8 March 1989 see claims 1,13,14; figure 1 ---	1
<p>¹⁰ Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"A" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
29 JUNE 1992	21. 07. 92	
International Searching Authority EUROPEAN PATENT OFFICE	Signature of Authorized Officer KLÁG M.J. 	

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. US 9202910
SA 59092**

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 29/06/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0073076	02-03-83	AU-B- 558413	29-01-87
		AU-A- 8672882	03-03-83
		CA-A- 1205754	10-06-86
		DE-A- 3279095	17-11-88
		JP-C- 1479053	10-02-89
		JP-A- 58034016	28-02-83
		JP-B- 63029575	14-06-88
		US-A- 4578197	25-03-86
US-A-3497552	24-02-70	None	
EP-A-0305898	08-03-89	DE-A- 3729268	16-03-89
		JP-A- 1070502	16-03-89
		US-A- 4963271	16-10-90

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平6-506461

第3部門第2区分

(43) 公表日 平成6年(1994)7月21日

(51) Int.Cl.⁸

C 0 7 C 63/26

識別記号

庁内整理番号

F I

H 8930-4H

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平4-508870
 (86) (22) 出願日 平成4年(1992)4月9日
 (85) 翻訳文提出日 平成5年(1993)10月12日
 (86) 国際出願番号 P C T / U S 9 2 / 0 2 9 1 0
 (87) 国際公開番号 W O 9 2 / 1 8 4 5 4
 (87) 国際公開日 平成4年(1992)10月29日
 (31) 優先権主張番号 6 8 5 , 2 1 8
 (32) 優先日 1991年4月12日
 (33) 優先権主張国 米国 (U S)
 (81) 指定国 E P (A T , B E , C H , D E ,
 D K , E S , F R , G B , G R , I T , L U , M C , N
 L , S E) , B R , C A , J P , K R , R U

(71) 出願人 アモコ・コーポレーション
 アメリカ合衆国イリノイ州60601, シカゴ,
 イースト・ランドルフ・ドライブ 200
 (72) 発明者 ストレイチ, デブラ・ジーン
 アメリカ合衆国イリノイ州60540, ネイバ
 ーヴィル, エンシナ・ドライブ 123
 (72) 発明者 グラツィアーノ, ダイアン・ジーン
 アメリカ合衆国イリノイ州60514, クレア
 ドン・ヒルズ, イースタン・アベニュー
 120
 (74) 代理人 弁理士 湯浅 恭三 (外6名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 精製テレフタル酸を回収するための改良方法

(57) 【要約】

p-トルイル酸を200 ppm以下の含量で含む精製テレフタル酸を調製する方法を開示する。約100-205℃の温度、システム圧力を超えること約0.5 psi以上の差圧下で、p-トルイル酸の溶液を含む精製テレフタル酸の水性スラリーを濾過することによって、精製テレフタル酸の濾過ケーキを調製する。精製テレフタル酸の濾過ケーキ中に残留しているp-トルイル酸の水溶液を、温度約100-205℃、システム圧力を超えて勾配を有する圧力下で、濾過ケーキから、水で置換する。濾過ケーキ中に残留している水の圧力フラッシュ蒸発は、システム圧力を開放して圧力を低下させる（その結果として温度は低下する）ときに起こる。p-トルイル酸を200 ppm以下で含む結晶質テレフタル酸生成物は、大気圧下で乾燥させることができる。精製テレフタル酸は、被服及びその関連商品をつくるのに用いられるポリエステルを製造するのに有用である。

浄書(内容に変更なし)

特許請求の範囲

1. (a) 大気圧から 235 psig までの範囲のシステム圧力、約 38 - 205℃の温度において、結晶として存在している精製テレフタル酸と、水溶液として且つ該精製テレフタル酸の結晶との共結晶形態として存在している p-トルイル酸を含む水性スラリーを、濾過域にあるフィルターセル又は一連のフィルターセル中に投入する工程、該フィルターセル又は一連のフィルターセルは、各該フィルターセル中に該スラリーを投入した場合に、単数又は複数の濾過ケーキを生成するように適当な位置に配置されている；
- (b) 該濾過ケーキを含む各該フィルターセルを、該濾過域から洗浄域へと移送する工程；
- (c) 各該フィルターセルの中に水流を導入して、該単数又は複数の濾過ケーキを覆う水層を各フィルターセル中において形成させる工程、該水流は、該システム圧力を越える少なくとも 0.5 psi の圧力勾配と、約 38 - 205℃の温度下にある；
- (d) 200 ppm 以下まで p-トルイル酸の濃度を低下させるのに十分な時間、該濾過ケーキを水で洗浄する工程；
- (e) 洗浄された濾過ケーキを含む各該フィルターセルを、システム圧力を大気圧から約 90 psig 範囲の圧力まで放出して該フィルターセルの温度を 166℃以下まで低下させる圧力放出域に移送する工程；及び
- (f) p-トルイル酸の濃度が 200 ppm 以下である精製テレフタル酸を含む該洗浄濾過ケーキを、各該フィルターセルから放出する工程を含む、200 ppm 以下の濃度で存在している p-トルイル酸を含む精製テレフタル酸を調製する方法。
2. 該濾過ケーキの高さが、少なくとも 0.5 インチである請求項 1 記載の方法。
3. 該濾過ケーキを覆っている該水層が、少なくとも 0.25 インチの深さを有する請求項 1 記載の方法。
4. 該濾過ケーキを洗浄する工程からの該水を洗浄水として回収して、粗テレフ

浄書(内容に変更なし)
明細書

精製テレフタル酸を回収するための改良方法

この明細書は、1991年4月12日に出願された出願第685,218号の一部継続出願である。

発明の分野

本発明は、p-トルイル酸溶液を含む水性スラリーから、精製テレフタル酸(以下、PTA と呼称)を回収するための改良方法に関するものである。精製テレフタル酸は、重量基準で、濃度 200 ppm (ppm) 未満の p-トルイル酸から調製する。パラキシレンを酸化してテレフタル酸とする場合、4-カルボキシベンズアルデヒドが、中間物として生成する。水の存在下においてテレフタル酸を精製する場合には、4-カルボキシベンズアルデヒドを水素化して、より水溶性の誘導体である p-トルイル酸にする。残留 p-トルイル酸を含む精製テレフタル酸を水で洗浄して、残留可溶性 p-トルイル酸を除去する。p-トルイル酸を含む洗浄水は、排水処理施設へ再循環させるか又は廃棄する。精製テレフタル酸の圧力下における循環水洗法を行って、洗浄水の量を減らして、精製テレフタル酸中の残留不純物の含量、及び/又は下流の排水処理能力に関する負荷を低下させる。本方法は、機密費の掛からない単一ユニット運転、即ち圧力濾過によって水性スラリーから精製テレフタル酸を回収するための従来法において用いられる圧力遠心分離工程 (pressure centrifugation)、再スラリー化工程 (reslurry)、大気圧フラッシング工程、及び大気圧分離工程の代わりに用いる。

発明の背景

通常、テレフタル酸は、p-キシレン及び/又は p-トルイル酸を液相酸化することによって製造される。テレフタル酸は、商業的に極めて重要であり、例えば可溶性ポリエステルのような種々の異なるポリマーの製造に広く用いられている。テレフタル酸のポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートは調製する方法は、テレフタル酸を各ポリアルコールと直接縮合させる工程、を含んでいる。

特表平6-506461 (2)

タル酸をスラリーにするのに再利用するか又は排水処理施設に廃棄する請求項 1 記載の方法。

5. 該水流が、該システム圧力を越える約 0.5 - 65 psi の圧力下にある請求項 1 記載の方法。
6. 該水流が、該システム圧力を越える約 5 - 65 psi の圧力下にある請求項 1 記載の方法。
7. 該濾過ケーキの高さが、約 0.5 - 8 インチである請求項 1 記載の方法。
8. 該濾過ケーキの高さが、約 1 - 4 インチである請求項 1 記載の方法。
9. 該濾過ケーキの高さが、約 2 - 4 インチである請求項 1 記載の方法。
10. 該システム圧力が、約 0.5 - 110 psig である請求項 1 記載の方法。
11. 該システム圧力が、約 40 - 65 psig である請求項 1 記載の方法。
12. 該水流の温度が、約 100 - 205℃である請求項 1 記載の方法。

例えば、テレフタル酸を、エチレングリコールと反応させて、ビス(βヒドロキシエチル)テレフタレートを生じさせ、次にそれを、第二工程において、重合させる。直接縮合法は、例えばジメチルテレフタレートと適当なグリコールとのエステル交換のような他の公知の従来法に比べて、より簡便である。しかしながら、直接エステル化では、中程度に又は高度に精製されたテレフタル酸を用いる必要がある。ポリエステル繊維の製造に適するようにするためには、テレフタル酸が、ポリエステルの融点を低下させる及び/又はポリエステルの発色させる汚染物を實質的に全く有していない状態でなければならない。実際に、粗テレフタル酸中に含まれている幾らかの不純物は、発色先駆物質である。

これらの全ての不純物は、これまで同定されていなかった。しかしながら、中間酸化生成物である 4-カルボキシベンズアルデヒド(以下、4-CBA と呼称)が、一般的に、粗テレフタル酸中において発見されている。テレフタル酸の 4-CBA 含量が低い場合、ポリエステルの発色が誘発される度合いも小さくなる、ことが知られている。純粋な 4-CBA それ自体は、重合中に、必ずしも発色を促進しないが、その不純物は、テレフタル酸の精製度を評価するための簡便な指標(tracer)である。テレフタル酸の 4-CBA 含量を低下させることができる方法を用いると、発色先駆物質の含量も低下する。

市販の粗テレフタル酸は、重量を基準として、4-カルボキシベンズアルデヒドを 800 - 7,000 ppm、及び主な不純物として p-トルイル酸を 200 - 1,500 ppm 含んでいる。又、粗テレフタル酸は、p-キシレンの酸化中に起こるカップリング副反応から生じる不純物として、特有な黄色の化合物である、ベンジル、フルオレノン、又はアントラキノンの構造を有する黄色の芳香族化合物を、少量、即ち 20 - 200 ppm 含んでいる。

Delbert B. Meyer によって設定された米国特許第 3,584,038 号は、市販の粗テレフタル酸生成物を、固体水素化触媒(例えば、炭素支持体上の金属パラジウム)の存在下、温度 200 - 374℃で、水中該テレフタル酸の液相溶液を水素で処理し、次に温度 50 - 150℃で、触媒のない該液相溶液からテレフタル酸を結晶化させることによって、該粗テレフタル酸生成物を精製する

ための実行可能で商業的にも有用な方法を教えている。触媒水素処理 (catalytic hydrogen treatment) によって、4-カルボキシベンズアルデヒドをp-トルイル酸へ転化させて、テレフタル酸を脱色する。

英国特許第1, 152, 575号は、粗テレフタル酸を溶解させる工程から、水素処理された水溶液からテレフタル酸を結晶化させる工程までの全方法にわたる改良実行モードを提供する商業的適用のために、Leyer 特許法を改良させたものである。該結晶化に関しては、該英国特許は、溶媒を蒸発させて、結晶質テレフタル酸を沈殿させるのに必要な冷却を生じさせる、ということを教えているが、そのような蒸発冷却を行うときは、溶媒の瞬間フラッシュ蒸発によって起こると考えられる溶液の衝撃冷却を防止すべきである（なぜならば、該衝撃冷却によって、テレフタル酸生成物を汚染している溶存不純物が共沈してしまうからである）、と警告している。前記衝撃冷却の汚染効果を防止するために、該英国特許は、平衡背圧に抗して蒸発させることによって、例えば平衡圧において蒸気排出を絞ることによって、蒸発冷却を制御すべきである、ことを教えている。これは、要するに、被制御速度蒸発冷却 (controlled rate evaporative cooling) である。

被制御速度蒸発冷却による結晶化を、上記英国特許に従って、初期溶液温度27.7℃から第三段階温度10.9℃まで3、4時間で15.0℃で低下させるような条件下で、直列に連結された3つの段階で行われる連続結晶化に適用する。該結晶化を行うこのモードによって、極めてゆっくりとしていて、且つ、p-トルイル酸含量 2, 400 ppm のテレフタル酸水溶液を適用するときには、p-トルイル酸を 1, 200 ppm 含むテレフタル酸生成物も提供するような 1, 84 °F/分の平均冷却速度が提供される。前記生成物は、ポリエステル繊維を製造するためにエチレングリコールと直接反応させるには適当ではない、と考えられる。

米国特許第3, 452, 088号は、衝撃冷却に対する警告を繰り返しており、更に、溶存p-トルイル酸を含む水溶液からテレフタル酸を結晶化させるために適用される連続被制御速度蒸発冷却法に関する更なる改良を教えている。該改良は、最終結晶化温度及び/又は結晶質生成物分離温度を121 - 149℃の温度に限定して、結晶テレフタル酸のp-トルイル酸汚染を防止する、ことから成

ている。121 - 149℃の最終結晶化温度及び/又は生成物分離温度を用いることによって、3 - 4 °F/分の幾分速い冷却速度において、p-トルイル酸を 500 - 6, 000 ppm 含む供給溶液から、150 ppm 以下のp-トルイル酸を有するテレフタル酸が商業的に得られたが、そのような速い被制御速度蒸発法では、英国特許及び米国特許の双方に記載されているようなp-トルイル酸汚染問題を克服するためのなお一層速い連続フラッシュ蒸発結晶化を説明するための有用な基礎は提供されない。

溶媒をフラッシュ蒸発させることによる結晶化は、一般的に、昔から知られており、温度と圧力双方の實質的に瞬間的な低下、及び低温低圧において運転される結晶化容器中に溶質の熱溶液を導入するときに付随して起こる實質的に瞬間的な溶媒の蒸発を利用するために用いられて来た。都合良くは、蒸気相に対してフラッシュされた液体溶媒の急速に蒸発した部分によって、溶媒蒸気を迅速に除去することができる。溶液をより低温へとフラッシュすることによって引き起こされた冷却及び凝縮と共に、結晶化と結晶成長の双方が急速に起こる。結晶の成長は、實質的に全く低温によって生じた結果であり、滞留時間とは無関係である。溶媒をフラッシュ蒸発させる結晶化容器における結晶サイズは、良く知られているように、結晶のスラリーを、結晶化容器の低温部分で循環させることによって、大きくすることができる。例えば、攪拌結晶化域において前記循環を達成するための1つの手段は、該スラリーの一部を上位レベル付近から取出し、例えばポンピングによって、その取出されたスラリーを、攪拌されたスラリーの底に導入することである。

しかしながら、テレフタル酸 (TA) を基準として、500 - 6000 ppmの量で溶存p-トルイル酸も含んでいる水溶液からの TA の結晶化を誘発させるフラッシュ溶媒蒸発を用いることによって、適当な処置を行わずとも、英国特許において、及びその後設定された米国特許においては更に一般的に言及されているp-トルイル酸汚染現象を利用することができる。p-トルイル酸の飽和又は過飽和を防止するために十分量を超える溶媒水を保持しているにもかかわらず、p-トルイル酸が溶液中に沈殿してくることから考えると、上記の汚染現象は、

幾分異常な現象である。該米国特許は、汚染現象は、結晶化速度、結晶化の最終温度、生成物分離、溶液中のp-トルイル酸濃度に幾分左右される、ことを示唆している。

TA 飽和及び過飽和のプロット (TA 温度 対 温度) と、上記の英国特許及び米国特許から得られる示唆から、直列に多数の結晶化段階 (その各段階は前の段階に比べてより低い温度で運転され、回分式の結晶化に近いスムーズな運転を行うために、TA 飽和プロットに實質的に従う温度分布を有している) を有する連続 TA 結晶化法が発明される、と考えられる。そのような発明の連続結晶化法は、少なくとも約40の速度依存結晶化段階を有する、と考えられる。しかしながら、段階の数及びそれらの時間のかかる運転の故に、前記の連続結晶化法は経済的に魅力がなく、商業用途では実行不可能である、と考えられる。

従って、水性媒体中精製テレフタル酸のスラリーからp-トルイル酸を置換する方法を提供することは、本発明の目的である。該方法においては、高温高圧で、濾過ケーキを浸水洗浄 (flooded water washing) 又はプラグ流し洗浄 (plug flow washing) する方法における、精製テレフタル酸を圧力濾過する確実置換法 (positive displacement method) によって、精製テレフタル酸のスラリーからp-トルイル酸を含む水性媒体を置換し、次に圧力を開放して低温を得、大気圧条件まで開放する。精製されたテレフタル酸中に保持されているp-トルイル酸の濃度は、200 ppmw 以下である。

水性媒体中精製テレフタル酸のスラリーからp-トルイル酸を置換する方法を提供することは、本発明の目的である。該方法においては、高温高圧下で精製テレフタル酸スラリーを濾過する確実置換法によって、精製テレフタル酸のスラリーから、p-トルイル酸を置換する。その場合、濾過ケーキ中に保持されているp-トルイル酸の濃度は、200 ppmw 以下であり、又、大気圧まで圧力が低下する。

p-トルイル酸を 200 ppmw 以下含む精製テレフタル酸 (該精製テレフタル酸は大気圧であり、大気圧において乾燥機によって加工することができる状態である) を調製するための改良方法を提供することは、本発明の更なる目的であ

る。

発明の概要

p-トルイル酸を、重量基準で 200 ppm 以下の含量で有する精製テレフタル酸 (TA) (即ち、繊維用銘柄品質 TA) を製造する方法を発見した。該方法は、溶液中p-トルイル酸を 500 - 6, 000 ppmw 有する TA の水性スラリーに対して適用することができる。結晶化 TA と溶存p-トルイル酸の水溶液を含む水性スラリーを濾過する。濾過ケーキを、約38 - 205℃の温度、システム圧力を超えること約 0.5 - 65 psig の差圧で、p-トルイル酸の水溶液を確実に置換する方法に暴露する。可溶性p-トルイル酸を含む水溶液を、高温で、圧力濾過によって、結晶質 TA の濾過ケーキからの圧力下で、水で置換する。次に、濾過ケーキ中に残留しているp-トルイル酸の溶液を、圧力下で、水で置換する。濾過ケーキ中に残留している水の圧力フラッシュ蒸発は、システム圧力を大気圧まで開放する (温度は低下する) ときに起こる。p-トルイル酸を 200 ppm 以下で含むテレフタル酸の結晶質生成物を、次に、大気圧下で、乾燥装置に暴露して、望ましい生成物を得る。

発明の詳細

本発明の態様においては、パラキシレン及び/又はp-トルイル酸のような芳香族アルキル、臭素、及び例えばコバルト、マンガンなどのような1つ又はそれ以上の重金属を含む触媒系の存在下、酢酸媒体中において、分子酸で酸化する。この方法は、当業において良く知られており、商業的に用いられているが、その酸化反応によって、不純物 (繊維純粋のテレフタル酸を得るために除去又は無色にすることができる) が生じる。自家用及び非自家用テレフタル酸は、主に、繊維及びフィルム製造用の高分子量ポリエステルを製造するのに用いられてきたし、現在も又用いられている。

米国特許第3, 584, 039号から、還元手順を用いて、粗テレフタル酸を精製することによって、繊維純粋のテレフタル酸を調製することができる、ことが分かる。該方法は、實質的に、支持又は支持されていない VIII 族金属触媒の存在下 (金属及び支持体は、作業条件下で、溶媒に不溶性である)、粗テレフタ

ル酸の水性母液を、水素で処理する工程を含んでいる。この方法によって、テレフタル酸中における、例えば4-カルボキシベンズアルデヒド(4-CBA)及び他の発色不純物のような中間酸化生成物が減少し、除去可能な生成物が生成する。次に、精製テレフタル酸を結晶化させて回収し、乾燥させる。

上記手順は、様々な利点を有するが、p-トルイル酸による精製テレフタル酸の汚染が、温度依存現象というよりはむしろ冷却速度依存現象である、という問題は依然として残っている。圧力の開放によって引き起こされるフラッシュ温度低下を作用させて、結晶質精製テレフタル酸上に、精製テレフタル酸の母液からp-トルイル酸を沈殿させる。しかしながら、p-トルイル酸の溶解度は、約38 - 205℃の温度における水性媒体では依然として大きい。

驚くべきことに、結晶質精製テレフタル酸の濾過ケーキからのp-トルイル酸水溶液の確實置換は、高温高压においてp-トルイル酸の水溶液を水で置換することによって、精製テレフタル酸と接触しているp-トルイル酸を効果的に置換することを見出した。圧力は、周囲大気条件まで開放する。更に、結晶質精製テレフタル酸中に保持されているp-トルイル酸の濃度は、200 ppm以下であることを見出した。

本発明の方法においては、水性媒体における晶出装置(crystallizer)からの精製テレフタル酸結晶を、少なくとも約0.5 psig、好ましくは約40 - 110 psigの圧力、少なくとも約38℃、好ましくは約100 - 205℃の温度で濾過して、濾過ケーキを成長させる。

十分な量と分配が生じてセル領域がカバーされて、洗浄水の流路が発生しないように物理的に配置されているフィルターセル又は一連のフィルターセル中に、精製テレフタル酸の結晶を含む水性スラリーを投入する。通常には、高さが少なくとも約0.5 - 8インチ、好ましくは少なくとも約1インチ、更に好ましくは約2 - 4インチの濾過ケーキを、フィルターセル上に生じさせる。水性母液は、回収し、処理して、p-トルイル酸を、回収及び/又は排水処理施設へと送ることができる。

適当な又は好ましい高さの、即ち約0.5 - 8インチの高さの濾過ケーキが

ム温度の低下時の、圧力235 psig以下、温度約205℃以下における、精製テレフタル酸の結晶化と同時に起こるp-トルイル酸の共沈が、減少する。

温度38℃未満、圧力1.0 psig未満において、p-トルイル酸は水に不溶であるので、濾過ケーキからp-トルイル酸を除去するには、一般的な濾過法は不適当である。溶解度の問題は、高温高压で濾過することによって、部分的に克服することができるが、濾過及び水洗は、結晶質精製テレフタル酸からp-トルイル酸を除去する場合(その場合、真空を用いるか、あるいはプラグ流し洗浄法又は浸水洗浄法を用いず、圧力濾過を用いる)には、一般的にあまり成功しない。前記の真空濾過又は圧力濾過手順によって、ケーキの流路が生じて、水洗がケーキに浸透しないことがある。

本発明の方法においては、精製テレフタル酸を含む濾過ケーキを圧力置換洗浄することによって、p-トルイル酸を予想以上に効率良く除去することができる。ことを見出した。精製テレフタル酸中のp-トルイル酸は、200 ppm以下まで減少させることができる。

工学的見地からすると、圧力濾過の追加の段階によって、圧力を大気圧まで低下させることができるので、大気圧における乾燥機運転への固体の放出によって引き起こされる問題を緩和することができる。本発明方法の態様において、回転弁を用いて、大気圧までシステム圧力を低下させることができる。

圧力置換洗浄の追加の段階を用いて、精製テレフタル酸のケーキ中に保持されているp-トルイル酸のレベルを低下させるのに必要な水の量を少なくすることができる。前記の事例は、貯蔵水溶液から保持されている貯蔵を取出して貯蔵のレベルを低下させるのに必要な水の量を減少させるような確実(ポジティブ:positive)置換洗浄の追加段階を用いると、必要な水量を削減することができる、という事実によって証明されている。

従って、適当な数の確實置換洗浄の段階を用いて、置換洗浄で用いられる水の全量を最小にして、下流に設置する排水処理施設の必要性を少なくする、ことは有利である。故に、濾過により、ケーキ中において約200 ppm以下のレベルを得るために、精製テレフタル酸の濾過ケーキ中に保持されている母液からp-

得られたら、ケーキを濾過域から取出して、洗浄域に入れ、そこで、適当な厚さまで、好ましくは約0.25インチの最小高さまで濾過ケーキの上に水が溜まるような圧力勾配において、濾過ケーキを、水流で洗浄する。次に、システム圧力を超えること少なくとも0.5 psiの圧力勾配、好ましくは5 - 約65 psiの圧力勾配を、水流に適用して、確實置換法で、濾過ケーキからp-トルイル酸の水溶液を置換する。精製テレフタル酸の水洗ケーキを、次に、システム圧力の開放に暴露(その場合、付随してシステム温度も約166℃以下まで低下する)して、大気圧 - 約90 psiの圧力にする。次に、その水洗された精製テレフタル酸を、大気圧下で、乾燥させる。

少なくとも0.5インチの精製テレフタル酸の最小ケーキ高さは、洗浄ビヒクルを、即ち濾過ケーキを供給するのに十分なコンパクト性を有する濾過ケーキを得るのに適しており、そこから、母液を含む母液を、置換洗浄によって効率良く除去することができる。ケーキの高さが約0.5インチ未満である場合は、濾過ケーキによる、母液を含む母液の保持は、圧力を増加させて洗浄水を適用しても、有意に増加する。水を用いて濾過ケーキを置換洗浄して母液母液を含む母液を除去するときの効率が低下するので、精製テレフタル酸の濾過ケーキの最小高さは、少なくとも0.5インチであることが好ましい。

ケーキ表面を超える最小液高は、確実に置換洗浄を行わせるのに必要である。この高さは、確実にケーキ表面が液体で完全にカバーされるような十分な高さでなければならない。ケーキ表面が水でカバーされない場合、ケーキの内部から母液が完全に置換されていない状態で、洗浄液の迂回が起こってしまうことがある。ケーキ表面が不規則であるので、ケーキ表面を超える約0.25インチの最小液高が好ましい。

高温高压の濾過サイクルにおける置換媒体として水を用いてp-トルイル酸水溶液を確實置換することによって、p-トルイル酸母液を、水を含む媒体で効率良く置換し、可溶性p-トルイル酸を含むスラリーの水性成分から精製テレフタル酸を回収することができる。高温高压で精製テレフタル酸の濾過ケーキからp-トルイル酸母液を確實置換することによって、システム圧力の開放及びシステ

トルイル酸を確實置換するための本発明方法では、精製テレフタル酸の多段階置換を用いることができる。

もちろん、多段階置換洗浄手順の代わりに、一段置換洗浄手順(洗浄水の量は、精製テレフタル酸中に保持されているp-トルイル酸のレベルを約200 ppm以下にするのに十分である)を用いることができる。ことが理解される。更に、洗浄水の量を少なくすることが有利であると決定される場合には、向流洗浄の手順が役立つことがある。

本発明の方法においては、精製テレフタル酸の結晶を含むp-トルイル酸スラリーを、精製テレフタル酸のスラリー流を通過させることによって必要な厚さの濾過ケーキを生じさせることができるように物理的に配置された一連のフィルターセルのうちの1つ又はそれ以上の中に投入する。最小の高さ、即ち約0.5 - 8インチの高さの濾過ケーキが得られたら、ケーキを濾過域から出して、洗浄域に入れ、そこで該ケーキを水流で洗浄する。次に、水流に圧力を適用して、正圧によって、濾過ケーキ中に保持されている母液の中にあるp-トルイル酸を置換する。濾過ケーキに浸透している水層を置換したら、適当な手段によって、濾過ケーキを、フィルターから放出し、サイクルを繰り返す。濾過ケーキ中のp-トルイル酸のレベルを低下させるためには、洗浄域のケーキ生成域に対する割合は、約1:20 - 20:1である。次に、システム圧力を開放し、洗浄された濾過ケーキをフィルターから放出する。

必要なサイクルを行うための装置は、水攻(water flood)をフィルターセル上に発生させることができるような適当な位置に保持された一連のフィルターセルを含むことができる。適当な装置は、多重フィルターセルを有する回転ドラムフィルターを含むことができ、且つフィルターセルから洗浄された濾過ケーキを放出するための手段を取付けることができる。p-トルイル酸母液中に精製テレフタル酸を含む流れを投入して、濾過ケーキを発生させ、更にその濾過ケーキを濾過域から、水流(水には、精製テレフタル酸中に保持されている母液にあるp-トルイル酸の確實置換を引き起こすことができる圧力が適用されている)で濾過ケーキを洗浄する洗浄域へと移送するための制御手段が必要である。洗浄濾

過ケーキを回転ドラムフィルターから放出する前に、濾過ケーキを、該濾過ケーキ中においてポートルイル酸の最小濃度を生じさせるのに必要な回数洗浄することができる。

本発明方法の要求条件に適合させることができる適当な回転ドラムフィルターは、BRS-FEST (登録商標) 圧力フィルター (BRS-FEST, Sonthofen, D-8972, Sonthofen, ドイツ) である。必要な運転サイクルを達成することができる他のフィルター、例えばオランダ ユトレヒトにある Pannevis, b.v. 又は他の供給者から市販されているベルトフィルターを用いることができる。

BRS-FEST フィルターの運転においては、回転ドラムは、回転ドラムの外面上に配置された一連のフィルターセルを含む。ドラムが回転すると、フィルターセルは、精製テレフタル酸と可溶性ポートルイル酸との水性スラリーを受容し、濾過ケーキは、要求高さまで堆積する。ドラムの回転時に、濾過ケーキは濾過域を出て、必要な高さまで濾過ケーキの上に水の層をつくるための洗浄域に入る。水層めに対して圧力を適用することによって、水を濾過ケーキ中に浸透させて、精製テレフタル酸の結晶上の水に保持されているポートルイル酸を置換する。ドラムを更に回転させて、必要ならば、洗浄サイクルを、少なくとももう一回繰り返し、その後で、システム圧力を開放して、周囲条件まで温度を低下させる。次に、加圧下で、不活性ガスを適用することによって、ドラムから濾過ケーキを放出する。

ベルトフィルターを用いる場合でも、同様の操作を行う。

実施例 1

以下、実施例を掲げて、BRS-FEST フィルターを用いた場合の本発明方法について説明する。

45%結晶化PTA固体と母液を含むスラリーを、圧力 60 psig、温度 149℃において、BRS-FEST 回転圧力フィルターに供給する。BRS-FEST フィルターを用いて、母液から固体を分離し、次にその固体を洗浄し、過剰にあるケーキの水分を除去してから、大気圧において固体を放出する。フィルターハウジングは、5つのチャンバに分かれていて、5つの異なる作業、即ち濾過/ケーキ形成、

置換洗浄、ケーキ乾燥、ケーキ放出、及び濾布すすぎを行う。0.5 - 2.0 回転/分の速度で動作しているフィルタードラムを、20のフィルターセルに分割する。ドラム上の利用可能な全濾布面積は、約 1.3 ft² である。フィルターオペレーターがそれぞれ0.5、1.0、及び2.0回転/分である場合、スラリー容量は、約360、720、及び1440 lbs/時の流量である。

フィルターを連続的に動作させると、作業の全て、即ち濾過/ケーキ生成、置換洗浄、ケーキ乾燥/放出、及び濾布すすぎが同時に起こる。該作業を、1つのフィルターセルの歴史を示すことによって説明する。

フィルターセルを濾過/ケーキ生成チャンバの中に入れて回転させる。45% PTA固体と約1,000 ppmw のポートルイル酸を含む供給スラリーを、圧力約 60 psig において、チャンバの中に連続的にポンプで供給する。フィルターセルをチャンバで回転させると、固体が、厚さ1インチまで濾布上に堆積する。母液は、濾布を通してフィルターの内部パイプへと流れる。前記内部パイプの中にある母液の圧力は、約 30 - 50 psig である。その母液を、ポートルイル酸回収施設及び/又は排水処理へと送る。

生成したケーキを含むフィルターセルは、濾過/ケーキ生成チャンバを出て、置換チャンバの中に入って回転する。清浄な水を、圧力約 60 psig、温度約 149℃において、ポンプで連続的にチャンバの中に供給する。清浄水に有用な温度は、約82 - 149℃である。置換洗浄の有効性によって、この水は、濾過ケーキからポートルイル酸を効果的に除去する。該ケーキを通過した洗浄水は、約 30 - 50 psig の圧力である。この水は、母液から別々に集められて、PTA法の他のところで用いられる。

フィルターセル中の洗浄されたケーキは、置換洗浄チャンバを出て、ケーキ乾燥チャンバに入る。約 60 psig の圧力において、圧縮された不活性ガスを、乾燥チャンバの中に連続的に導入して、濾過ケーキから過剰の水を除去する。

次に、フィルターセルを、乾燥チャンバからケーキ放出チャンバに入れて回転させる。他のチャンバとは対照的に、ケーキ放出チャンバは、周囲圧力において動作する。ケーキ乾燥チャンバ圧力から、ケーキ放出チャンバ圧力への圧力低下

によって、幾らかの追加の水分が、ケーキから流出 (flash) する。次に、そのケーキを、それぞれ、フィルター速度約 0.5、1.0、又は2.0回転/分の間に、流量約190、380、又は760 lb/時で、フィルターから放出する。最終ケーキは、乾燥ケーキの重量を基準として、200 ppmw 以下のポートルイル酸濃度を有する。

ケーキ放出後に、濾布すすぎチャンバにおいて、フィルターセルを水ですすいで、未放出ケーキの痕跡を除去する。次に、該フィルターセルを、濾過/ケーキ生成チャンバに入れて、該方法を繰り返す。

関連実験のデータを表1に示す。洗浄比は、ポートルイル酸からケーキを置換洗浄するために用いた清浄水の量を示しており、該比は、ケーキ流量の比として測定される。吹込比 (blow ratio) は、放出前に、ケーキを乾燥させるために用いた圧縮不活性ガスの量を示しており、ケーキ流量の比として測定される。

表 1

実施例	フィルター速度 RPM	洗浄比 lb 水/lb PTA	洗浄温度 °C	吹込比 SCFM/lb PTA
2	0.531	0.773	88	0.855
3	0.531	2.783	127	0.855
4	1.03	1.241	126	0.441
5	1.03	0.381	88	0.441
6	1.97	1.151	90	0.231
7	1.97	0.436	133	0.231

表 1 の続き

実施例	デルタ生成圧 psi	ケーキ組成度 %	ケーキ上ポートルイル酸 ppm
2	19	14.7	112
3	18	12.4	106

4	9	12.2	103
5	17	14.5	113
6	11	17.5	111
7	14	11.7	113

実施例 8

以下の実施例によって、ベルトフィルターを用いる本発明方法を説明する。

48%結晶化PTA固体と母液を含むスラリーを、流量 780 lbs/時、圧力 90 psig、及び温度 166℃において、加圧されたベルトフィルターに供給する。ベルトフィルターは、3つの領域で、母液からの固体の分離、置換洗浄、及び乾燥の作業を行う。

スラリーを、ベルトの第一セクションに供給して、固体と母液を分離させる。固体は、ベルト上で、連続厚さ3インチのケーキを形成する。母液は、フィルターを通して、ポートルイル酸回収施設及び/又は排水処理のいずれかへとポンプで送られる。

次に、得られた連続ケーキを、置換洗浄域の中に搬送する。該域も、90 psig、166℃で動作する。置換洗浄域では、ケーキの高さを超える液面を維持する流量で、清浄水をケーキ上に供給する。

置換洗浄域の次に、連続ケーキを乾燥域に入れる。そこでは、過剰の水をケーキから排出させ、不活性ガスを導入して、水分をさらに除去する。該域も、90 psig、166℃で動作する。

乾燥ケーキの重量を基準として、200 ppmw 以下のわずかなポートルイル酸を含む乾燥ケーキを、該ベルトから、例えば密封スクリュウコンベヤー又は一連の回転弁のような減圧装置 (単数及び複数) の中へと放出する。次に、大気圧下の PTA ケーキを、常圧乾燥器に送る。

手続補正書

平成 5年11月24日

特許庁長官 麻生 渡 殿

1. 事件の表示

PCT/US92/02910
平成 4年特許願第508870号

2. 発明の名称

精製テレフタル酸を回収するための改良方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
住 所
名 称 アモコ・コーポレーション

4. 代理人

住 所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新大手町ビル 206区
電 話 3270-6641-6
氏 名 (2770) 弁理士 湯 浅 恭 三

5. 補正の対象

タイプ印書により浄書した明細書、請求の範囲及び要約書の
翻訳文

6. 補正の内容

別紙の通り(尚、上記書面の内容には変更なし)



特表平6-506461 (8)

国際調査報告 PCT/US 92/02910

1. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
Inventor: C. S. COOPER/143		
2. FIELD OF SEARCH		
Classification System	Classification System	
Int. Cl. 5	C07C: C07B	
3. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Character of Document, if with abstract, with synopsis, or the relevant passages if	Relevant to Class. No. 1
Y	EP, A, 0 073 076 (DR. DR. MULLER AG) 2 March 1983 see page 2, line 27 - page 3, line 18 see page 4, line 18 - page 5, line 28 see page 6, line 6 - line 14; claims 1, 6, 8, 11, 13-16; figures 1-3	1
Y	US, A, 3 497 552 (G. P. OLSEN) 24 February 1970 see claim 1	1
A	EP, A, 0 305 898 (HENKEL KUNDMITGESELLSCHAFT) 8 March 1989 see claims 1, 13, 14; figure 3	1
4. CITED DOCUMENTS		
Date of the latest Communication of the International Bureau		
29 JUNE 1992		
Date of the latest Communication of the International Bureau		
21. 07. 92		
Inventor's Address		
EUROPEAN PATENT OFFICE		
Inventor's Address		
KLAUS H. J.		

国際調査報告

US 9202910
SA 59092

This report from the patent family members relating to the patent documents filed in the above-mentioned international search report.
The documents are as submitted to the European Patent Office (EPO) on 29/06/92.
The European Patent Office is in no way liable for their publication which is merely given for the purpose of information, 29/06/92

Patent document date in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0073076	02-03-83	AU-B- 558413 29-01-87 AU-A- 8672882 03-03-83 CA-A- 1205754 10-06-86 DE-A- 3279095 17-11-88 JP-C- 1479053 10-02-89 JP-A- 58034016 28-02-83 JP-B- 63029575 14-05-88 US-A- 4578197 25-03-86	
US-A-3497552	24-02-70	None	
EP-A-0305898	08-03-89	DE-A- 3729258 16-03-89 JP-A- 1070502 16-03-89 US-A- 4963271 16-10-90	

For more details about this report, see Official Journal of the European Patent Office, No. 13/92

フロントページの続き

(72)発明者 シラー, サンドラ・ケイ
アメリカ合衆国イリノイ州60594, ネイバ
ーヴィル, ミッドランド・ドライブ 2716

(72)発明者 グリム, ロジャー・ジョン
アメリカ合衆国イリノイ州60187, グレ
ン・エリン, ドーチェスター・コート 21
ウエスト 661

【公報種別】特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第2区分

【発行日】平成11年(1999)8月17日

【公表番号】特表平6-506461

【公表日】平成6年(1994)7月21日

【年通号数】

【出願番号】特願平4-508870

【国際特許分類第6版】

C07C 63/26

【F1】

C07C 63/26 H

予 統 補 正 書

別紙

平成11年 3月13日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

平成4年特許第508870号

2. 補正をする者

名 称 アモコ・コーポレーション

3. 代 理 人

住 所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新大塚ビル 206区

ユアサハラ法庫特許事務所

電 話 3270-6641~6646

氏 名 (8970) 井 田 士 社 本 一 夫

4. 補正対象書類名

請求の範囲

5. 補正対象項目名

請求の範囲

6. 補正の内容

別紙の通り

1. 請求の範囲を以下の通り補正する。

「1. (a) 大気圧から23.6kgまでの範囲のシステム圧力、約38~205℃の温度において、結晶として存在している精製テフタル酸と、水溶液として且つ該精製テフタル酸の結晶との共結晶形態として存在しているポートルイル酸とを含む水性スラリーを、濾過域にあるフィルターセル又は一連のフィルターセル中に投入する工程、ここで該フィルターセル又は一連のフィルターセルは、各該フィルターセル中に該スラリーを投入した場合に、単数又は複数の濾過ケーキを生成するように適当な位置に配置されている；

(b) 該濾過ケーキを含む各該フィルターセルを、該濾過域から洗浄域へと移送する工程；

(c) 各該フィルターセルの中に水流を導入して、該単数又は複数の濾過ケーキを覆う水溜めを各フィルターセル中において形成させる工程、ここで該水流は、該システム圧力を少なくとも0.5psi超える圧力勾配と、約38~205℃の温度下にある；

(d) 200ppm以下までポートルイル酸の濃度を低下させるのに十分な時間、該濾過ケーキを水で洗浄する工程；

(e) 洗浄された濾過ケーキを含む各該フィルターセルを圧力放出域に移送して、そこでシステム圧力を大気圧から約90psi以下の範囲の圧力まで放出して該フィルターセルの温度を150℃以下まで低下させる工程；及び

(f) ポートルイル酸の濃度が200ppm以下である精製テフタル酸を含む該洗浄濾過ケーキを、各該フィルターセルから放出する工程を含む、200ppm以下の濃度で存在しているポートルイル酸を含む精製テフタル酸を調製する方法。

2. 該濾過ケーキの高さが、少なくとも0.5インチである請求項1記載の方法。

3. 該濾過ケーキを覆っている水溜めの、少なくとも0.25インチの深さを有する請求項1記載の方法。

4. 該濾過ケークを洗浄する工程からの濾水を洗浄水として回収して、低圧レフタル腔をスラリーにするのに再利用するか又は排水処理施設に廃棄する請求項1記載の方法。
5. 該水流が、該システム圧力を約0.5～6.5psi超える圧力下にある請求項1記載の方法。
6. 該水流が、該システム圧力を約5～6.5psi超える圧力下にある請求項1記載の方法。
7. 該濾過ケークの高さが、約0.5～8インチである請求項1記載の方法。
8. 該濾過ケークの高さが、約1～4インチである請求項1記載の方法。
9. 該濾過ケークの高さが、約2～4インチである請求項1記載の方法。
10. 該システム圧力が、約0.5～11.0psigである請求項1記載の方法。
11. 該システム圧力が、約4.0～6.5psigである請求項1記載の方法。
12. 該水流の流量が、約100～205l/minである請求項1記載の方法。」